ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 137–151
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 137–151

Фізична хімія

УДК 544.023.2:547.551.1

ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ТОНКИХ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПЕТ СУБСТРАТІ, ОСАДЖЕНИХ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ

Ю. Стецiв[*], М. Яцишин, Р. Серкіз, О. Решетняк

[1]*Львівський національний університет імені Івана Франка,*
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[*]*e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua*

Плівки поліаніліну (ПАн), доповані неорганічними (хлоридною, сульфатною та ортофосфатною) та органічними (ацетатною, оксалатною та цитратною) кислотами, на поліетилентерефталатному субстраті (ПЕТ/ПАн), отримано хімічною окиснювальною полімеризацією з використанням амоній пероксодисульфату як окисника. Визначено оптичні параметри, такі як коефіцієнт поглинання (α), оптична ширина забороненої зони (E_g), енергія Урбаха (E_u) для плівок ПЕТ/ПАн за допомогою УФ–В спектроскопії. Досліджено вплив природи кислот-допантів на структуру, оптичні параметри синтезованих зразків. З'ясовано, що для плівок ПАн, сформованих за наявності неорганічних кислот, властива менша ширина забороненої зони порівняно з аналогічними зразками, синтезованими у середовищі органічних кислот.

Ключові слова: поліанілін, поліетилентерефталат, тонкі плівки, допування, оптичні параметри.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.137

1. Вступ

Зацікавлення гнучкими органічними тонкоплівковими покриттями набуває все більшої популярності останніми десятиліттями завдяки їхнім властивостям та можливості широкого застосування, головно, як сенсорів, покрить, оптоелектронних пристроїв тощо [1]. Сьогодні поліароматичні полімери, такі як поліпірол, політіофен, поліанілін (ПАн) тощо, користуються великою увагою завдяки своїм універсальним і унікальним властивостям. Зокрема, ПАн завдяки простоті синтезу, стійкості до навколишнього середовища та керованими хімічними, електричними та оптичними властивостями є одним із найперспективніших полімерів для отримання плівок на субстратах різної природи [3–7]. Однак погана технологічність ПАн, зумовлена його нерозчинністю і крихкістю, дещо обмежує його застосування [8]. Для покращення технологічних характеристик ПАн його синтезують у вигляді плівки на твердих субстратах, зокрема на полімерних матеріалах [9].

© Стецiв Ю., Яцишин М., Серкіз Р. та ін., 2026

Отже, поєднання ПАн (завдяки керованим електричним та оптичним властивостями) та гнучких субстратів може сприяти використанню таких полімерних систем для розробки недорогих оптоелектронних пристроїв, як сонячні елементи, фотоелектричні елементи, світловипромінювальні діоди, сенсорні екрани та плоскі дисплеї [10–12].

Сучасні дослідження зосереджені на покращенні фізико-хімічних властивостей ПАн шляхом варіювання методів синтезу та оптимізації параметрів полімеризації, таких як концентрація та природа реагентів, умови реакції та інші фактори, що впливають на його структурні, морфологічні та оптичні характеристики [13, 14]. Основним чинником, який визначає властивості ПАн, є його електронна структура, що залежить від ступеня окиснення та рівня допування. Причому природа та концентрація кислоти-допанта суттєво впливають на морфологію, електропровідність і спектральні параметри ПАн [15, 16]. Зокрема, у праці [17] досліджено наноструктуровані ПАн, доповані неорганічними кислотами (HCl, H_2SO_4, HBF_4 та H_3PO_4), та з'ясовано, що розміри наноструктур (150–340 нм) і їх електропровідність (0,1–10 См/см) суттєво залежать від природи допанта. У праці[18] з'ясовано, що найвищі значення електропровідності ПАн досягаються під час допування $HClO_4$ порівняно з HCl, H_2SO_4 та HNO_3, а в [19] виявлено, найбільш електропровідним є ПАн, допований оксалатною кислотою, порівняно з ацетатною,

Мета нашої праці – дослідити вплив допанта на структуру та властивості плівок ПАн, синтезованих *in situ* на поліетилентерефталатному субстраті із водних розчинів неорганічних та органічних кислот.

2. Експериментальна частина

2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезу ПАн використовували анілін (Ан) фірми "Aldrich" (99,5 %), який перед дослідженням переганяли у вакуумі, як окисник застосовували амоній пероксодисульфат (АПС) фірми "Aldrich", як допанти неорганічні, а саме: хлоридну (HCl), сульфатну (H_2SO_4) та ортофосфатну (H_3PO_4), і органічні, а саме: ацетатну (CH_3COOH), оксалатну ($C_2H_2O_4$) та цитратну ($C_6H_8O_7$) кислоти ("х.ч."). Як розчинник використовували дистильовану воду. Субстратом для нанесення плівок ПАн слугувала комерційна поліетилентерафталатна (ПЕТ) плівка, розміром 4×5 см, товщиною ~90 мкм та густиною 1,33 г/см^3.

pH розчинів кислот становили: HCl – 0,50; H_2SO_4 – 0,64; H_3PO_4 – 1,04; CH_3COOH – 2,28; $C_2H_2O_4$ – 1,25; $C_6H_8O_7$ – 1,45.

У праці прийнято позначення: ацетатна кислота (АК), оксалатна кислота (ОК) та цитратна кислота (ЦК).

2.2. Метод синтезу плівок ПАн

Плівки ПАн на ПЕТ (ПЕТ/ПАн) одержували *in situ* хімічним окисненням аніліну АПС за наявності неорганічних та органічних кислот, відповідно до методики, описаної в [20]. Перед синтезом ПАн плівок ПЕТ субстрати попередньо промивали етанолом, після чого дистильованою водою з метою видалення забруднень. Формування плівок ПАн на ПЕТ субстраті проводили так: 0,456 г Ан розчиняли у 80 мл водного 0,5 М розчину кислоти (хлоридної, сульфатної, фосфатної, ацетатної, оксалатної та цитратної) та занурювали в ці розчини

ПЕТ субстрати і витримували 1 год. Потім, одноразово додавали розчин окисника (20 мл 0,08 М АПС у 0,5 М розчинах відповідних кислот) та витримували близько 24 год без перемішування. Після завершення синтезу плівки багаторазово промивали дистильованою водою та сушили за кімнатної температури. Температура синтезу – 20±1 °С.

2.3. Методи досліджень властивостей плівок

Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні (УФ–В спектри) плівок ПАн, нанесених на ПЕТ, реєстрували за допомогою спектрофотометра Cadas 100 стосовно чистих ПЕТ субстратів у діапазоні довжин 300–900 нм із роздільною здатністю сканування 10 нм. Структурний аналіз проводили методом інфрачервононої спектроскопії з Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) на спектрофотометрі NICOLET IS 10 у режимі відбиття з подальшою трансформацією у режим пропускання. Морфологію тонких плівок досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (РЕММА-102-02) шляхом реєстрації вторинних електронів, збуджених електронним пучком з енергією 20 кеВ. Х-променевий флуоресцентний аналіз (Х–ПФА) проводили за допомогою Х-променевого флуорисцентного аналізітора ElvaX Pro.

Визначення товщини плівок поліаніліну. Ефективну товщину (l, нм) плівок ПАн на ПЕТ оцінювали за УФ-В спектрами, використовуючи співвідношення [21]:

$$l = 185 \times (A_{400}/2), \quad (1)$$

де A_{400} − абсорбція плівки ПАн за довжини хвилі 400 нм.

Визначення оптичних параметрів. Коефіцієнт поглинання (α, см$^{-1}$) ПАн плівок визначали зі спектрів оптичного поглинання, використовуючи співвідношення Бера–Ламберта (Beer–Lambert's) [22]:

$$\alpha = \frac{2{,}303 \cdot A}{l}, \quad (2)$$

де l – товщина плівки, см; A – поглинання.

Оптичну ширину забороненої зони (E_g) тонких плівок ПАн отримано за допомогою відповідних електронних спектрів та рівняння Тауца [23]:

$$(\alpha h\nu) = k(h\nu - E_g)^{\gamma}, \quad (3)$$

де α – коефіцієнт поглинання, см$^{-1}$; $h\nu$ – енергія фотона; k – константа, яка залежить від природи оптичних переходів; E_g – ширина забороненої зони; γ – константа, яка залежить від типу оптичного електронного переходу у напівпровіднику: дозволений прямий перехід $\gamma = 1/2$; заборонений прямий перехід $\gamma = 3/2$; дозволений непрямий перехід $\gamma = 2$; заборонений непрямий перехід $\gamma = 3$.

Енергію Урбаха (E_u) плівок ПАн отримували графічно, використовуючи рівняння [24]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 exp(h\nu/E_u), \quad (4)$$

де α_0 – константа; E_u – енергія Урбаха; ν – частота випромінювання; h – постійна Планка.

Кількість атомів Карбону в кластері (N) ПАн визначали за формулою [25]:

$$E_g = \frac{34{,}3}{\sqrt{N}}. \quad (5)$$

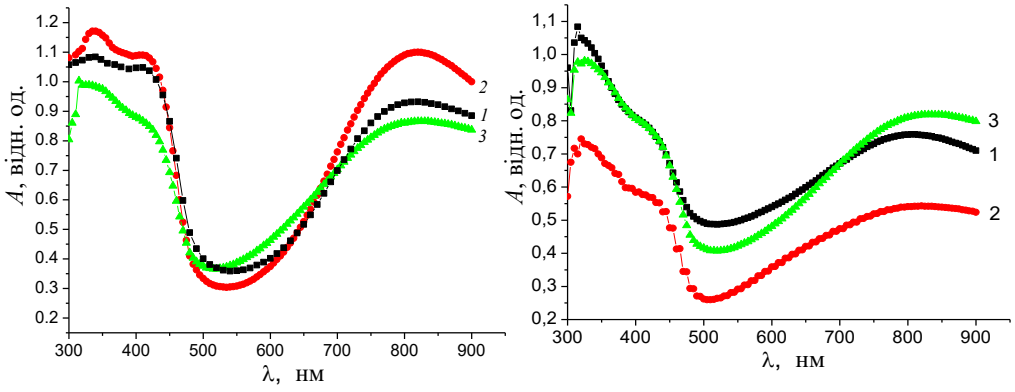
Ступінь окиснення ПАн ($R_{\text{ПАн}}$), допованого різними кислотами, визначали з ІЧ–ФП за співвідношенням інтенсивностей основних характеристичних смуг ПАн, а саме коливань хіноїдного (Q) і бензеноїдного (B) циклів, відповідно, за рівнянням [26]:

$$R_{\text{ПАн}} = A_Q/A_{(B+Q)}. \quad (6)$$

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. УФ–В спектроскопія плівок ПАн

На рис. 1 зображено УФ-В спектри плівок ПАн, сформованих *in situ* на ПЕТ субстратах у водних розчинах неорганічних та органічних кислот. У спектрах усіх зразків (рис. 1) простежуються характерні смуги поглинання, властиві допованій формі ПАн, із максимумами ~320, 420 та 820 нм, які відповідають електронним переходам π→π* та поляронним переходам у структурі полімеру, відповідно [20, 27]. Таким чином, наявність інтенсивних характерних поляронних смуг (рис. 1) свідчить про формування ПАн у формі емеральдинової солі відповідних кислот. Водночас аналіз отриманих залежностей (рис. 1) показав відмінності у формі спектрів, а також інтенсивності та положенні спектральних максимумів ПАн. Зокрема, у спектрах плівок ПАн (рис. 1) простежується різна глибина мінімуму між поляронними смугами з максимумами ~420 та 820 нм, відповідно.



а *б*

Рис. 1. УФ–В спектри плівок ПЕТ/ПАн, синтезованих у середовищі водних розчинів кислот.
а – неорганічних: *1* – HCl; *2* – H_2SO_4; *3* – H_3PO_4 та *б* – органічних: *1* – АК; *2* – ОК; *3* – ЦК
Fig. 1. UV–Vis spectra of PET/PAn films synthesized in aqueous acid solutions.
a – inorganic: *1* – HCl; *2* – H_2SO_4; *3* – H_3PO_4 and *b* – organic: *1* – AA; *2* – OA; *3* – CA

Отримані експериментальні дані свідчать про залежність спектральних характеристик та ступеня допування плівок ПАн від природи кислоти-допанта.

Виявлено, що низьке pH реакційного середовища та високий ступінь дисоціації мінеральних кислот (HCl, H_2SO_4) сприяють ефективнішому протонуванню атомів нітрогену ПАн. Це підтверджено вищими значеннями співвідношення інтенсивностей характеристичних смуг A_{420}/A_{320} та A_{820}/A_{320} (табл. 1) плівок ПАн, які характеризують ступінь протонізації ПАн та делокалізації носіїв заряду уздовж спряженої системи зв'язків ПАн [28]. Зростання зазначених спектральних співвідношень (табл. 1) відповідає збільшенню поляронних і біполяронних станів у ланцюгах ПАн.

З'ясовано, що серед досліджених органічних допантів ПАн найбільш ефективною є ЦК, зокрема спектральні характеристики плівки ПАн, допованої ЦК, близькі до значень, отриманих для неорганічних кислот (табл. 1). Водночас pH реакційного середовища з ЦК (1,45) вищий, ніж з ОК (1,25), однак отримані дані (табл. 1) свідчать про ефективніше допування ПАн цитратною кислотою. Це підтверджує, що оптичні властивості ПАн визначаються не лише концентрацією протонів, а й впливом аніона кислоти-допанта на конформацію макромолекул ПАн. Зокрема, цитрат-аніон завдяки своїй триосновності та наявності α-ОН групи сприяє міжмолекулярній взаємодії між макроланцюгами ПАн через утворення водневих зв'язків.

Таблиця 1

Вплив приоди кислоти-допанта на отичні властивості плівок ПАн

Table 1

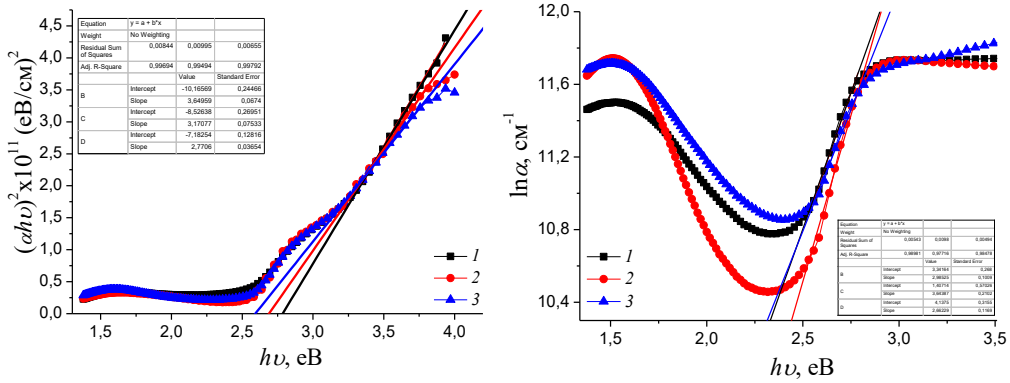
The effect of acid-dopant derivatives on the optical properties of PAn films

Співвідношення інтенсивностей смуг ПАн	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	АК	ОК	ЦК
A_{420}/A_{320}	0,48	0,46	0,43	0,37	0,38	0,40
A_{820}/A_{320}	0,87	0,94	0,88	0,72	0,73	0,84

Виявлені спектральні особливості свідчать про вплив pH середовища та природи допанта на електронну структуру ПАн. Причому більш кисле середовище, створене неорганічними кислотами, сприяє вищому ступеню протонування ПАн та, відповідно, ефективнішій делокалізації носіїв заряду вздовж полімерного ланцюга, тоді як органічні кислоти, з огляду на більший розмір аніонів і нижчу кислотність, частково обмежують ці процеси.

Як бачимо з отриманих результатів (табл. 2), сильні неорганічні кислоти сприяють формуванню товстіших плівок ПАн, ймовірно, завдяки інтенсивнішому росту полімерного шару, щільнішому упакуванню ланцюгів, тоді як застосування органічних кислот призводить до утворення тонших плівок ПАн на ПЕТ субстраті. Така відмінність, ймовірно, зумовлена сукупною дією кислотності середовища, природи та розмірів аніонів кислот допантів.

На основі спектрів поглинання (рис. 1) розраховано оптичну ширину забороненої зони ПАн для прямих дозволених електронних переходів, застосовуючи метод Тауца [23, 29]. Для цього будували залежність $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ та екстраполювали лінійну ділянку до $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (рис. 2, *а*). Значення E_g для синтезованих плівок ПАн наведено в табл. 1.



а *б*

Рис. 2. Залежність $\alpha h\nu$ від енергії фотона (*а*) та залежність lnα від енергії фотона (*б*) для зразків ПЕТ/ПАн, синтезованих у водних розчинах кислот: *1* – АК; *2* – ОК; *3* – ЦК
Fig. 2. Dependence of αhν on photon energy (*a*) and dependence of lnα on photon energy (*b*) for PET/PAn samples, synthesized in aqueous acid solutions: *1* – AA; *2* – OA; *3* – CA

Для плівок ПАн, синтезованих за наявності неорганічних кислот, характерні нижчі значення E_g (табл. 2), що свідчить про вищий ступінь протонування та ефективнішу делокалізацію π-електронів уздовж полімерного ланцюга. Тоді як плівки ПАн, доповані органічними кислотами, зокрема АК та ОК, демонструють дещо вищі значення E_g (табл. 2), що може бути пов'язано з обмеженням міжланцюгової взаємодії та меншою ефективністю протонування внаслідок більшого розміру аніонів і нижчої кислотності. Отже, зменшення E_g для ПАн, допованого неорганічними кислотами, узгоджується з отриманими спектральними характеристиками та підтверджує вплив природи кислоти-допанта на електронної структуру ПАн.

Таблиця 2

Оптичні параметри плівок ПАн на ПЕТ

Table 2

Optical parameters of PAn films on PET

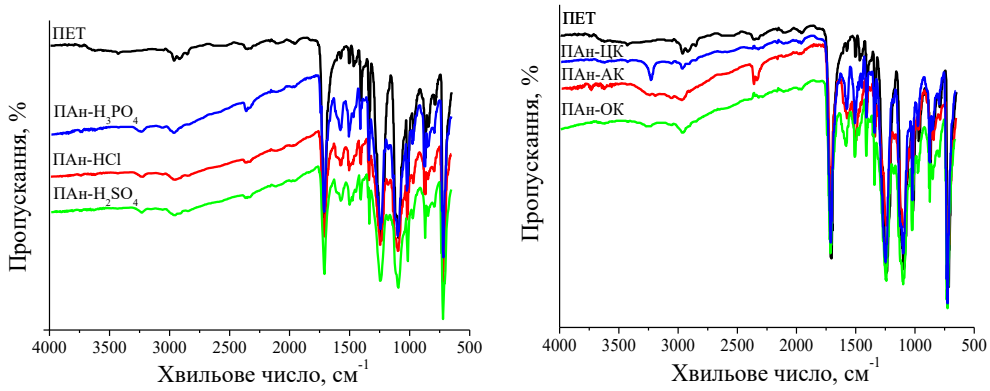
Плівка ПЕТ/ПАн, допована кислотами	d_f ±10%, *нм*	E_g±0,03, *еВ*	E_u±0,03, *еВ*	*N*
HCl	96	2,52	0,34	185
H_2SO_4	101	2,55	0,31	181
H_3PO_4	81	2,54	0,35	182
АК	75	2,79	0,32	151
ОК	54	2,69	0,27	163
ЦК	75	2,60	0,38	174

Енергію Урбаха розраховано за оберненою величиною нахилу лінійної ділянки залежності lnα–$h\nu$ (рис. 2, *б*) [24, 30]. Отримані значення E_u (табл. 2) свідчать

про помірну структурну розупорядкованість та неоднорідність полімерного матеріалу. Розмір кластера ПАн варіюється від ~150 до 185 атомів карбону, що свідчить про формування протяжних π-спряжених доменів, які забезпечують ефективну делокалізацію заряду. Зі збільшенням значення N зростає ймовірність утворення структурних допант-індукованих дефектів у ПАн внаслідок протонування. Це зумовлює появу додаткових локалізованих низькоенергетичних електронних станів у забороненій зоні ПАн і, як наслідок, призводить до зменшення ефективної ширини забороненої зони. Розраховані значення E_g отриманих плівок ПАн (табл. 2) добре узгоджуються з літературними даними для емеральдинової солі ПАн [31], що підтверджує потенційну можливість їхнього використання в оптоелектронних пристроях.

3.2 ІЧ–ФП спектральні дослідження плівок ПЕТ/ПАн

На рис. 3 зображено ІЧ–ФП спектри плівок ПАн, сформованих *in situ* на ПЕТ субстратах у водних розчинах неорганічних та органічних кислот. Як бачимо з рис. 3, спектри плівок ПЕТ/ПАн містять характеристичні смуги пропускання як ПАн, так і ПЕТ, значення яких занесено до табл. 3.



а *б*

Рис. 3. ІЧ–ФП спектри зразків. Плівки ПАн, доповані:
а – неорганічними кислотами; *б* – органічними кислотами
Fig. 3. FT–IR spectra of samples. The PAn films doped with:
a – inorganic acids; *b* – organic acids

Наявність ПАн на поверхні плівки ПЕТ підтверджується смугами за ~1 580 і ~1 505 $см^{-1}$, які належать до валентних коливань хіноїдного (Q) і бензоїдного (B) циклів ПАн, відповідно [32]. Інші характеристичні смуги ПАн частково перекриваються інтенсивними смугами поглинання, притаманними ПЕТ. Зокрема, інтенсивна характеристична смуга за ~1 715 $см^{-1}$ відповідає валентним коливанням карбонільної групи (C=O) у структурі ПЕТ [33]. Водночас нанесення плівки ПАн на ПЕТ субстрат спричинює зменшення інтенсивності основних характеристичних смуг ПЕТ, що підтверджує формування суцільного поліанілінового покриття на поверхні субстрату.

Значення ступеня окиснення ПАн ($R_{ПАн}$), допованого різними кислотами, визначено за рівнянням 6 та наведено в табл. 3. Таким чином, розраховані значення ступеня окиснення ПАн є практично однаковим для всіх досліджуваних зразків і знаходиться в межах 0,44–0,50, що є характерним для ПАн у напівокисненому стані, тобто у формі емеральдину. Причому наявність на ІЧ–ФП спектрах (рис. 3) широкої смуги в межах ~3 000−1 750 $см^{-1}$, яка пов'язана з поляронним станом електропровідної форми ПАн, підтверджує утворення ПАн у формі емеральдинової солі [34].

Таблиця 3

Основні характеристичні смуги плівки ПАн

Table 3

Main characteristic bands of PAn film

Плівка ПАн, допована кислотами	Хвильові числа характеристичних смуг коливань ($см^{-1}$) та їхні інтенсивності (*I*, %)				$R_{ПАн}$
	υ(N=*Q*=N)	*I*	υ(N−*B*−N)	*I*	
HCl	1 579	0,44	1 502	0,45	0,49
H_2SO_4	1 580	0,43	1 506	0,44	0,50
H_3PO_4	1 581	0,32	1 506	0,34	0,48
АК	1 578	0,26	1 503	0,32	0,44
ОК	1 582	0,23	1 507	0,28	0,45
ЦК	1 578	0,24	1 508	0,27	0,46

Примітка: υ – валентні коливання.

3.3. Морфологія плівок ПАн на ПЕТ субстраті

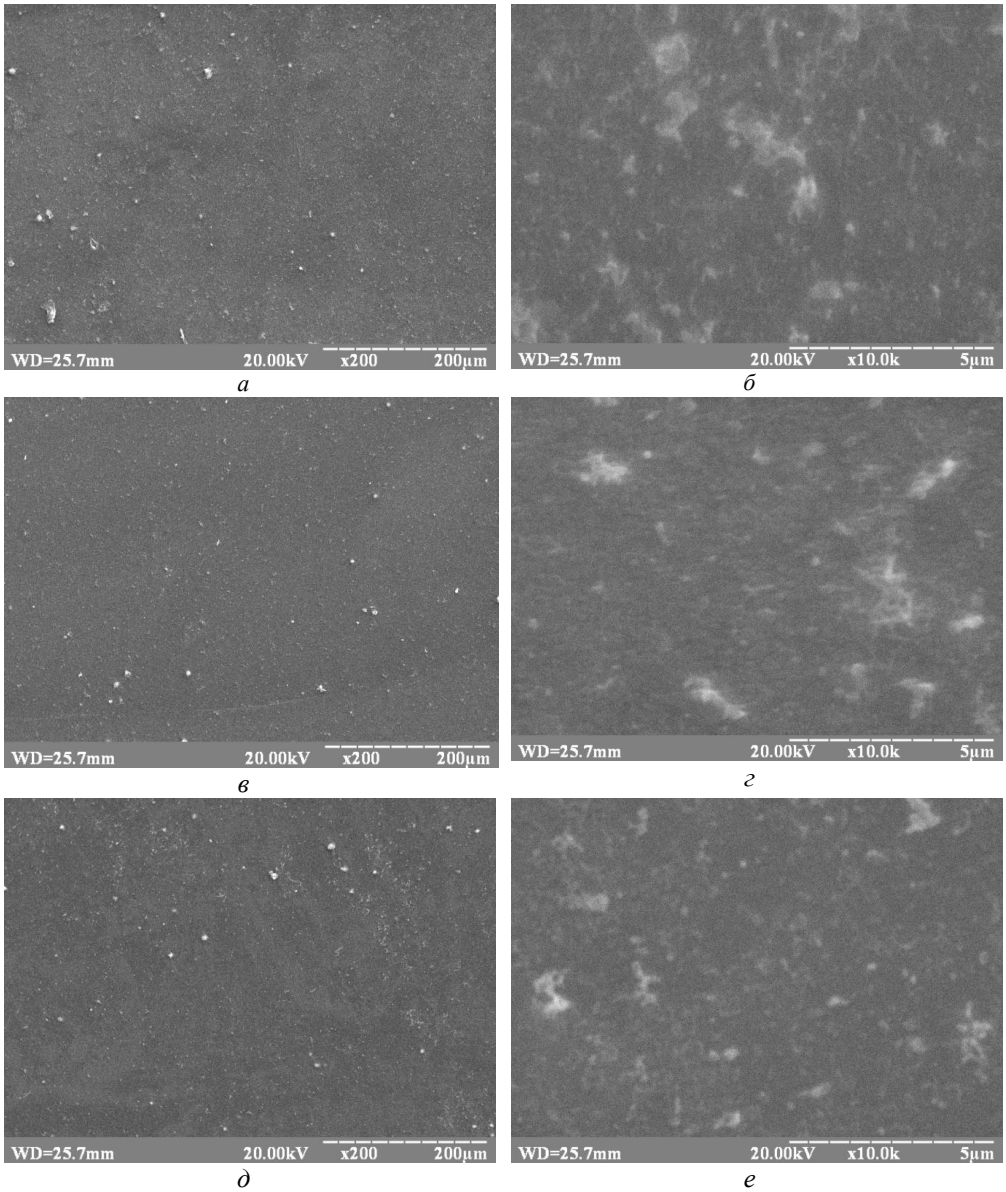
СЕМ-зображення плівок ПАн на ПЕТ наведено на рис. 4 і 5 за різних збільшеннях. Загалом плівки ПАн, доповані різними кислотами, є відносно гладкими (рис. 4, 5). Як бачимо з рис. 4, на поверхні ПЕТ субстрату формуються напівсферичні та сферичні нанорозмірні (~50–100 нм) агрегати макромолекули ПАн, що добре видно за великих збільшень. Крім того, за більшого збільшення поверхні зразків, можна простежити утворення складніших структур у вигляді сіток, клубків та ниток (рис. 4, *б–е*), що засвідчує самоорганізацію макромолекул ПАн на ПЕТ субстраті.

Поява на поверхні плівок ПАн агрегатів різної морфології може бути зумовлена як їхнім формуванням із об'єму плівки під час полімеризації, так і прилипанням або вростанням макромолекул із об'єму реакційного розчину. На користь росту агрегатів безпосередньо із об'єму плівки можуть слугувати сітчасті та ниткоподібні макромолекулярні структури.

На СЕМ-зображеннях поверхонь (рис. 5) плівок ПАн, сформованих у розчинах органічних кислот, простежується більш неоднорідна морфологія. Для них характерні щільніші утворення ПАн, що, очевидно, зумовлено більш організуючою роллю органічних кислот, особливо ОК та ЦК (рис. 5, *г, е*). Крім того, на поверхні плівки ПАн (рис. 5, *а*) наявні кристалічні включення АК.

Порівняльний аналіз СЕМ-зображень плівок ПЕТ/ПАн, отриманих за різних умов синтезу (рис. 4, 5), виявив відмінності у топології поверхні досліджуваних зразків. Для плівок ПАн, сформованих за наявності неорганічних кислот (рис. 4), властива більш однорідна та згладжена поверхня з меншою кількістю і розмірами агрегатів, рівномірно розподілених по площі плівки. Тоді як для зразків ПАн, синтезованих за наявності органічних кислот (рис. 5), характерна вища щільність та більша різноманітність за розмірами агрегатів, що зумовлює формування

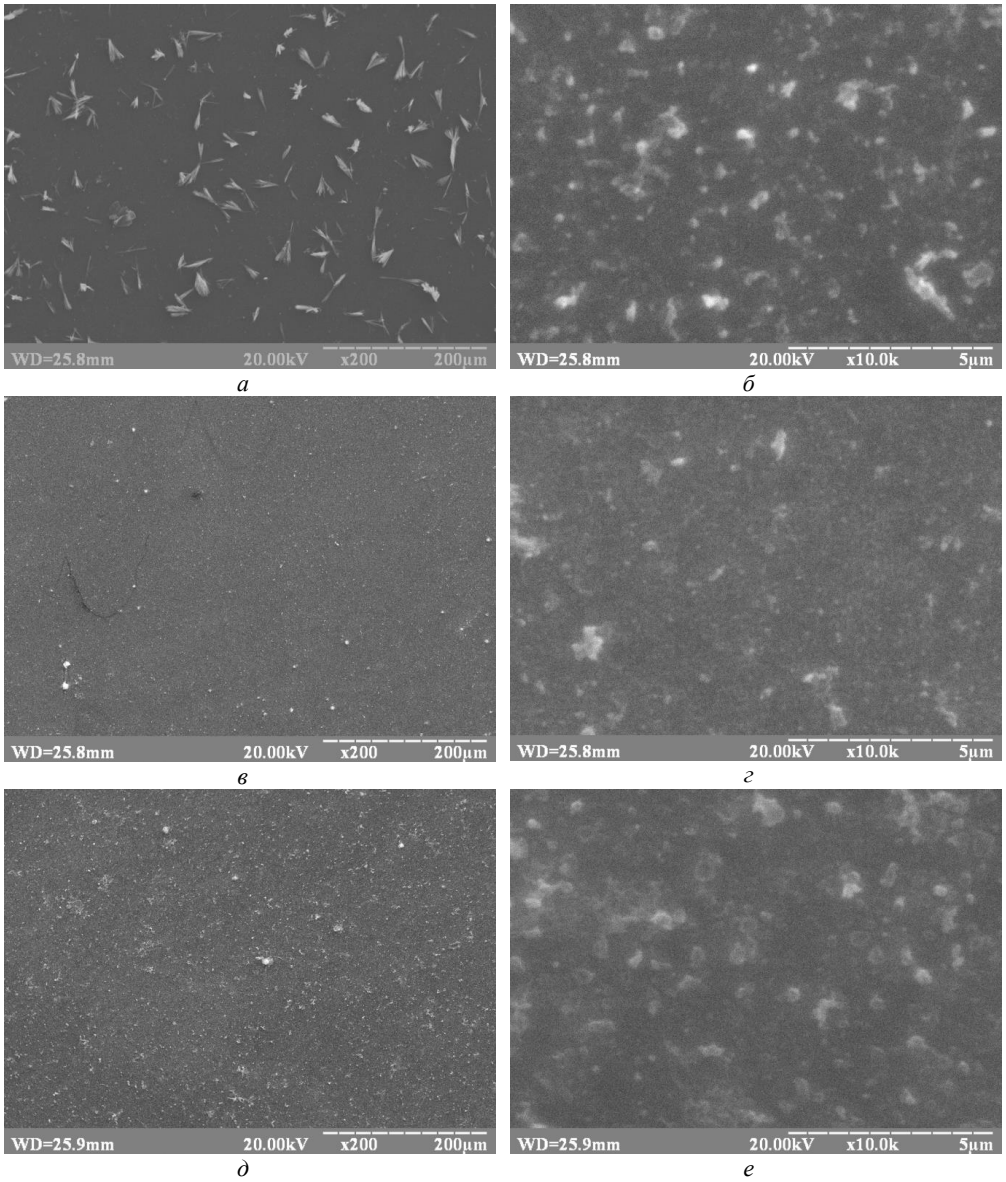
більш шорсткої та морфологічно неоднорідної поверхні. Це може бути пов'язано з менш ефективним впорядкуванням полімерних ланцюгів і більшою схильністю макромолекул ПАн до агрегації під час росту плівки.



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 4. СЕМ-зображення поверхонь плівок ПЕТ/ПАн, допованих кислотами: *а*, *б* – HCl; *в*, *г* – H_2SO_4; *д*, *е* – H_3PO_4. Збільшення: *а*, *в*, *д* – ×200; *б*, *г*, *е* – ×10 000

Fig. 4. SEM-images of the surfaces of PET/PAn films doped with acids: *a*, *b* – HCl; *c*, *d* – H_2SO_4; *d*, *e* – H_3PO_4. Magnification: *a*, *c*, *e* – ×200; *b*, *d*, *e* – ×10 000



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 5. СЕМ-зображення поверхонь плівок ПЕТ/ПАн, допованих органічними кислотами: *а, б* – АК; *в, г* – ОК; *д, е* – ЦК. Збільшення: *а, в, д* – ×200; *б, г, е* – ×10 000

Fig. 5. SEM-images of the surfaces of PET/PAn films doped with organic acids: *a, b* – AA; *c, d* – OA; *d, e* – CA. Magnification: *a, c, d* – ×200; *b, d, e* – ×10 000

За допомогою Х-променевого флуоресцентного аналізу підтверджено наявність у плівках ПАн хімічних елементів, характерних для мінеральних кислот-допантів (табл. 4). Елементів, з яких складаються органічні кислоти-допанти зі зрозумілих причин, не визначено.

Таблиця 4

Результати аналізу Х–ПФА плівок ПАн на ПЕТ субстратах

Table 4

Characteristic X-ray fluorescence peaks of polyaniline films

Елемент	Вміст, % (±%)
ПЕТ/ПАн-HCl	
Cl	88,9411 ± 14,5101
S	5,6369 ± 0,4683
ПЕТ/ПАн-H_2SO_4	
S	74,4304 ± 2,5561
ПЕТ/ПАн-H_3PO_4	
P	44,9385 ± 2,0225
S	13,6527 ± 4,5278

Аналіз даних Х–ПФА (табл. 4) підтверджує включення аніонів кислот-допантів (Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) у структуру ПАн, що свідчить про формування полімеру в електропровідній формі відповідної емеральдинової солі. Отримані результати добре узгоджуються з даними УФ–В та ІЧ–ФП спектроскопій (рис. 1, 3). Наявність сульфуру (S) у плівках ПАн–HCl та ПАн–H_3PO_4 демонструє комплексний механізм допування ПАн за часткової участі продуктів відновлення окисника.

Отже, pH середовища синтезу та природа аніона кислоти-допанта комплексно впливають на властивості плівок ПАн. Зокрема, pH визначає загальний рівень протонування полімерного ланцюга, тоді як аніон кислоти допанта – структурно-морфологічні особливості та характер міжланцюгових взаємодій.

4. Висновки

Досліджено структуру та оптичні властивості тонких плівок поліаніліну, допованих норганічними та орнічними кислотами, сформованих на ПЕТ субстраті. Аналіз СЕМ-зображень показав, що плівки ПАн утворено нано-агрегатами поліаніліну переважно глобулярної морфології. З’ясовано, що плівки ПАн, сформовані за наявності неорганічних кислот, характеризуються меншою шириною забороненої зони порівняно з плівками ПАн, синтезованими у середовищі органічних кислот, які знаходяться в діапазоні 2,52–2,79 еВ. Аналіз оптичних параметрів синтезованих плівок ПЕТ/ПАн свідчить про потенційну можливість застосування таких матеріалів у оптоелектронних пристроях.

5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (Державний реєстраційний номер 0126U002042 держбюджетної теми “Синтез, структура та фізико-хімія електропровідних матеріалів і композитів”).

Автори вдячні за часткову фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. *Idumah C. I.* Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites // Synth. Met. 2021. Vol. 273. Art. 116674. DOI: https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116674
2. *Khalil A., Montesantos N., Maschietti M.* et al. Facilefabrication of high performance nanofiltration membranes for recovery of triazine-based chemicals used for H_2S scavenging // J. Environ. Chem. Eng. 2022. Vol. 10, Iss. 6. Art. 108735. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108735
3. *Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A.* et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28, Iss. 12. P. 1701–1753. DOI: https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001
4. *Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V.* Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites / In: Reshetnyak O. V., Zaikov G. E. (eds.) Computational and Experimental Analysis of Functional Materials // Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). Toronto; New Jersey, 2017. P. 423–473. DOI: https://doi.org/10.1201/9781315366357-12
5. *Cabuk M., Gündüz B.* Change of optoelectronic parameters of the boric acid-doped polyaniline conducting polymer with concentration // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 532. P. 263–269. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.008
6. *Jangida N. K., Jadoun S., Kaur N.* A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline // Eur. Polym. J. 2020. Vol. 125. Art. 109485. DOI: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109485
7. *Beygisangchin S. M., Rashid S. A., Shafie S.* et al. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films–A Review // Polymer. 2021. Vol. 13, Iss. 12. Art. 2003. DOI: https://doi.org/10.3390/polym13122003
8. *El-Sayed S., Abdel-Baset T. A., Elfadl A. A.* et al. Effect of nanosilica on optical, electric modulus and AC conductivity of polyvinylalcohol/polyaniline films // Physica B. 2015. Vol. 464. P. 17–27. DOI: https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.016
9. *Wang S. H., Liu D., Liu P.* Porous polyvinyl chloride films as substrate for polyaniline-based flexible and robust free-standing electrodes for high performance supercapacitors // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. Vol. 284. P. 141–150. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.033
10. *Sharma S., Shriwastava S., Kumar S.* et al. Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices // Opto-Electron. Rev. 2018. Vol. 26. P. 223–235. DOI: https://doi.org/10.1016/j.opelre.2018.06.004
11. *Majeed A. H., Mohammed L. A., Hammoodi O. G.* et al. A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications // Int. J. Polym. Sci. 2022. Vol. 1. Art. 9047554. DOI: https://doi.org/10.1155/2022/9047554
12. *Hasan B., Parvez M., Abir A. Y., Ahmad F.* A review on conducting organic polymers: Concepts, applications, and potential environmental benefits // Heliyon. 2025. Vol. 11. Art. e42375. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42375
13. *Beygisangchin M., Kamarudin S. K., Rashid S. A.* Synthesis, properties, and applications of polyaniline–graphene quantum dot nanocomposites: Comprehensive review // J. Environ. Chem. Eng. 2024. Vol. 12, Iss. 5. Art. 113460. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113460

14. *Kaushik P., Bharti R., Sharma R.* et al. Progress in synthesis and applications of Polyaniline-Coated Nanocomposites: A comprehensive review // Eur. Polym. J. 2024. Vol. 221. Art. 113574. DOI: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113574
15. *Jayamurugan P., Mariappan R., Ponnuswamy V.* et al. High-PL efficiency of polyaniline using various dopants // Optik. 2011. Vol. 122. P. 2083–2085. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2010.12.039
16. *Karaoğlan N., Bindal C.* Synthesis and optical characterization of benzene sulfonic acid doped polyaniline // Eng. Sci. Tech. 2018. Vol. 21, Iss. 16. P. 1152–1158. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jestch.2018.09.010
17. *Zhang Z., Wei Z., Wan M.* Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids // Macromolecules. 2002. Vol. 35, Iss. 15. P. 5937–5942. DOI: https://doi.org/10.1021/ma020199v
18. *Kamble R. S., Patil T. S., Patil R. P.* Study of Different Acid Doped Polyaniline Nanostructures and Their Electrical Conductance Properties // J. Sci. Res. 2022. Vol. 14, Iss. 2. P. 659–669. DOI: https://doi.org/10.3329/jsr.v14i2.56647
19. *Kulkarni M. V., Viswanath A. K., Marimuthu R., Seth T.* Synthesis and characterization of polyaniline doped with organic acids // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004. Vol. 42, Iss. 8. P. 2043–2049. DOI: https://doi.org/10.1002/pola.11030
20. *Stetsiv Yu. A., Yatsyshyn M. M., Nykypanchuk D.* et al. Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate // Polym. Bull. 2021. Vol. 78. P. 6251–6265. DOI: https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7
21. *Shishkanova T. V., Matějka P., Král V.* et al. Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: a new way to improve their potentiometric response // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 624, Iss. 2. P. 238–246. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001
22. *Rahman K. H., Kar A. K.* Effect of band gap variation and sensitization process of polyaniline (PANI)-TiO_2 p-n heterojunction photocatalysts on the enhancement of photocatalytic degradation of toxic methylene blue with UV irradiation // J. Environ. Chem. Eng. 2020. Vol. 8, Iss. 5. Art. 104181. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104181
23. *Mathew R. J., Chandran A. R, Kishor K. S. S.* et al. The role of graphene nanoplatelets doping in the defect induced saturable absorption in polyaniline films // Next Mater. 2025. Vol. 8. Art. 100662. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.100662
24. *Akther H., Bhuiyan A. H., Kabir H.* et al. Understanding the enhancement of the optical and electronic attributes of iodine-doped vacuum deposited tetramethylaniline (PPTMA) thin film coatings // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 874. P. 159989. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159989
25. *Saravanan S., Anantharaman M. R., Venkatachalam S.* et al. Studies on the optical band gap and cluster size of the polyaniline thin films irradiated with swift heavy Si ions // Vacuum. 2008. Vol. 82, Iss. 1. P. 56–60. DOI: https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.03.008
26. *Cordova M. G., Vequizo R. M., Rosario R. M. D.* et al. Preparation, Characterization and NH_3-sensing Testof HCl-doped Polyaniline Thin Films // Mindanao J. Sci. Technol. 2014. Vol. 12. P. 68–85.

27. *Wong P.-Y., Phang S.-W., Baharum A.* Effects of synthesised polyaniline (PAni) contents on the anti-static properties of PAni-based polylactic acid (PLA) films // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 39693–39699. DOI: https://doi.org/10.1039/D0RA07076A
28. *Salem A. A., Grgur B. N.* Corrosion of Mild Steel with Composite Alkyd Polyaniline benzoate Coating // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. Vol. 12, Iss. 9. P. 8683–8694. DOI: https://doi.org/10.20964/2017.09.57
29. *Stetsiv Yu., Yatsyshyn M., Korniy S., Reshetnyak O.* Investigation of optoelectronic parameters of thin films of polyaniline on acetate cellulose substrate // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Vol. 64. P. 270–281 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6401.270
30. *Stetsiv Yu., Yatsyshyn M., Reshetnyak O.* Optical parameters of polyaniline films on a polyethylene terephthalate substrate // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2024. Vol. LXXV. P. 127–135 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.127
31. *Baker A. G.* The Study of Optical Energy Gap, Refractive Index, and Dielectric Constant of Pure and Doped Polyaniline with HCl and H_2SO_4 Acids // ARO-(Koya). 2019. Vol. 7, Iss. 1. P. 47–52. DOI: https://doi.org/10.14500/aro.10483
32. *Goto H.* Preparation of golden polyaniline and interpretation with a Lorentz model // Next Mater. 2025. Vol. 8. Art. 100582. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.100582
33. *Böke J. S., Popp J., Krafft C.* Optical photothermal infrared spectroscopy with simultaneously acquired Raman spectroscopy for two-dimensional microplastic identification // Sci. Rep. 2022. Vol. 12. Art. 18785. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-022-23318-2
34. *Stejskal J., Trchová M., Bober P.* et al. Conducting Polymers: Polyaniline. Encyclopedia of Polymer Science and Technology // John Wiley & Sons, Inc. 2015. P. 1–44. DOI: https://doi.org/10.1002/0471440264.pst640

OPTICAL PARAMETERS OF THIN FILMS OF POLYANILINE ON PET SUBSTRATES DEPOSITED FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF INORGANIC AND ORGANIC ACIDS

Yu. Stetsiv[1], M. Yatsyshyn[1], R. Serkiz[1], O. Reshetnyak[1]

[1]Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
[*]e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua;

The polyaniline (PAn) films doped with inorganic (chloric, sulfate, and orthophosphoric) and organic (acetic, oxalic, and citric) acids were deposited onto polyethyleneterephthalate (PET) substrates via in situ chemical oxidation. The structural characterization of the polyaniline samples was performed using UV–Vis absorption spectroscopy, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The thickness of the polyaniline thin films was determined to be in the range of 55–100 nm. Analysis of the SEM images revealed that the

polyaniline films exhibit a predominantly globular morphology. FTIR spectrum confirmed the existence of main characteristic peaks of polyaniline. UV–Vis spectroscopy presented three absorbance peaks of polyaniline. Also, the FTIR and UV–Vis studies revealed that all PAn films are in the emeraldine salt form. The doping of polyaniline films with different acids was investigated. The optical parameters of polyaniline films such as absorption edge (α), band gap (E_g), Urbach energy (E_u) were determined from the UV–Vis absorption spectra. The energy band gap of polyaniline films was evaluated using Tauc plots under the assumption of direct allowed electronic transitions. Additionally, the number of carbon atoms per cluster (N) was estimated based on the determined band gap values. It was shown that the use of inorganic acids during the formation of polyaniline films leads to a reduction in the band gap compared to analogous samples obtained in the presence of organic acids. The energy band gap values of the studied polyaniline films are in the range of approximately 2.52–2.79 eV. The obtained values of the optical band gap of the synthesized polyaniline samples indicate that these materials have potential applications in semiconductor devices.

Keywords: polyaniline, polyethyleneterephthalate, film, doping, optical parameters.

Отримано 15.11.2025;
в остаточному вигляді – 19.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.